

⑩日本国特許庁(JP)

⑪特許出願公開

⑫公開特許公報(A)

昭54—157296

⑬Int. Cl.<sup>2</sup>  
H 01 B 1/02  
H 01 C 7/00  
H 01 G 1/005

識別記号  
⑭日本分類  
62 A 1  
59 E 101.1  
59 D 0

庁内整理番号  
6762—5E  
6918—5E  
2112—5E  
⑮公開 昭和54年(1979)12月12日  
発明の数 2  
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑯電極構造とその製造法

1号 東京電気化学工業株式会  
社内

⑰特 願 昭53—65681

⑱出 願 人 東京電気化学工業株式会社

⑲出 願 昭53(1978)6月2日

東京都中央区日本橋一丁目13番  
1号

⑳発 明 者 高谷稔

東京都中央区日本橋一丁目13番

㉑代 理 人 弁理士 倉内基弘 外1名

明 細 書

1. 発明の名称 電極構造とその製造法

2. 特許請求の範囲

- (1) 磁器基体にパラジウム、白金、金、銀またはこれらの合金から選ばれた金属及びフリットを焼付けた下地金属に、銅、ニッケル及び錫または銅合金をこの順に電着して成る電極構造。
- (2) 磁器基体にパラジウム、白金、金、銀またはこれらの合金から選ばれた金属及びフリットを焼付けて下地金属とした磁器素体を、金属小球または金属被覆小球と共に銅、ニッケル及び錫または銅合金電着用の回転パレル式電解めつき槽内に順次浸漬し、前記下地金属上に順次金属層の電着を行うことを特徴とする電極構造の製造方法。
- (3) 第2項の方法において、不活性ガスの泡を回転パレルに吹込むことを特徴とする電極構造の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は磁器コンデンサ、磁器基体に焼付けた抵抗膜より成る電気抵抗等における電極及びその製造方法に関する。

従来絶縁物および半導体磁器等に電極を形成するには、低融点ガラス粉末いわゆるフリットを顔料に分散させてペースト状とし、印刷塗布して焼付けを行っていた。しかし、フリットが多いと電極と基体との間の接着力は大きいが電極に対して半田が容易に付着せず、またフリットが少ないと半田の付着は容易になるとしても半田が銅を合金化してしまいことにより磁器から電極が剥離しやすく、強度の弱いものになった。

上記の対策として、本出願人は特公昭46-21528号及び特公昭50-4058号において、上記フリット接着型の銀電極の表面に電着法によりニッケルまたは銅を被覆する方法を提案した。磁器コンデンサの電極は誘電体の表面に部分的に形成されるに過ぎないから、電流路の接合または確保が難しく、特に小型の磁器コンデンサに

対しては電着法の適用は困難視されていたが、上記特許公報に記載の方法は多数の磁器素子を回転パレルに収容して回転することにより、電極同志の接触を刻々に万遍なく生じさせて電流路を確保し、これにより多数の小形素子の銀電極の各々にニッケルまたは銅を容易に被覆することに成功し、大量生産を可能にした。このように被覆されたニッケル等の金属は銀電極に強く接合する一方で半田に対して容易に接合するから、フラックスを使用しなくても半田付けを可能にし、さらに、得られた半田付部分の機械的強度が大きくなった。

一方、積層チップコンデンサーの場合には数枚ないし数十枚以上の正電極と負電極を誘電体磁器層を介して交互に重畳させた電極（内部電極）を使用するが、この場合には内部電極を磁器基質と共に1000℃以上（例1300℃）に焼成一体化する必要があるから960℃程度で焼成する銀は使用できず、白金、パラジウム、パラジウム-銀合金、パラジウム-金合金、パラジウム-白金-銀合金、パラジウム-金-銀合金等の耐熱性

金属を使用する必要がある。従つて、積層チップコンデンサーの両端面に露出される正負内部電極を外部の回路に接続する外部電極としては電気接続性を考慮して上記金属と親和性の高い金属例えば上記金属と同一または類似の金属で先ず下地を形成する必要がある。例えばパラジウムまたはパラジウム-銀合金、銀等が使用される。

ところが、先きに述べた銀電極及び前段に述べたパラジウム等の電極は、前記特許公報の方法によつてニッケルを付着しても半田付温度に対して必要な耐熱強度は得られず、ほぼ270℃、10秒間（電極厚み〜20μとして）が限界であつた。勿論電極の厚みを増大させれば半田耐熱強度は大きくなるが、これは直接コストアップの要因となる。このように、いずれの場合にも半田耐熱性が弱いという事が共通の欠点であつた。

最近とくに各種電子機器のプリント回路基板の半田付状況として半田槽に1回のみではなくて2回通す方式が多くなりつつあり、この様な状況ではコンデンサーの電極の耐熱性向上が必然的に要望

されて来た。

本発明者はこれについて種々研究した結果、磁器基質に設けたパラジウムその他の金属下地にニッケルを直接電着する代りに、先ず銅を電着し、次にニッケルを電着し、さらに銅または銅合金を電着することによりすぐれた接着力及び耐熱強度を有する磁器コンデンサーを提供し得た。銅は下地の金属と電着金属のイオン化傾向に対して丁度よいイオン化傾向を有するため接合強度を向上させる。これは後で実施例に示す通りである。またニッケルに続いて銅を電着すると半田付着性の向上が著しい。若しニッケル層のみを用いると、空気により容易に酸化され強酸性フラックスの使用が必要となり、ひいてはコンデンサーの特性を低下させるのみならず、それを取付けるプリント基板の酸化等機器の信頼性を低下させる。なお磁器コンデンサーは一例であつて下地金属として上記した耐熱性合金または金属を使用する磁器素子例えば薄膜抵抗体を付着した磁器基板の電極において本発明を具体化することもできる。

さらに本発明は上記した電着方法の改良法をも提供するもので、磁器基体の下地金属への電着能率を改善するために電解メッキパレル内に多数の金属小球またはガラス球に金属被覆を施した小球を収容して助材として使用する。さらに、不活性ガス気泡を電解メッキパレル内に吹込むことにより作業能率を上げる改良方法を提供することも本発明の目的の1つである。

以下本発明を図面に関連して説明する。

第1図は本発明に従つて製造される積層チップコンデンサーを拡大し且つ誇張して示した断面図であり、チタン酸バリウム等の誘電体ないし磁器1と両端面の外部電極で接続されている正負の内部電極2（数枚ないし百数十枚）及びこれら内部電極の各組に接続されている外部電極7より成る。各電極7は内部から順に下地金属層3、銅層4、ニッケル層5及び銅または銅合金層6より構成される。下地金属層3は上記した諸金属のいずれでもよいが、特にパラジウム及びその合金が好適である。下地金属は在来法に従つてプリント混入

ペーストとして第1図の多層チップコンデンサーの両端面に印刷塗布される。

銅層4、ニッケル層5及び銅または銅合金層6は前記特許公報の方法に従つて、または本発明の改良方法に従つて順次下地金属の上に電着される。

今、典型的な電極の1例を示すと、下地金属層3の厚みは約15-40μ、電解めつき金属のうち銅層4は4-6μ、ニッケル層5は1-4μ及び銅または銅合金層6は4-6μである。

第2図は上記の電着層4、5、6を形成するために使用される回転パレル形電解めつき槽である。ただし見易くするため槽ケース及び電解液は除いて示した。実際には第3図のように電解槽22、電極23等の必要な手段を有するものとする。回転パレル14は電解液の流通がよいように穴17によりかご形になつてゐる。回転パレル14の軸方向からリング状電極15、16が突出し、さらに回転パレルの周囲には回転力を与えるためのギヤー18及びシャフト19を形成し、さらにブラシ20により電源に接続される。この回転パレル

中に挿入した磁器コンデンサー素体21は、電解液中で駆動ギヤー25により回転することにより下地金属層5の上に電着され、或いは先行する異種電着層に電着される。

第2図には、さらに金属小球または金属被覆を例えば無電解めつきで施したガラス球27を装入れた例が示されている。このような小球は本発明の所定の電極の形成には必須ではないが電流路の数を大幅に増やすことにより電着効率を大きく向上させるので本発明の方法を構成する。

第3図にはさらに不活性ガスの気泡を送入する手段を付加した電解めつき槽が示されている。同図の例では窒素等の不活性ガス供給タンク51からポンプによりパイプ28を経て穴29から不活性ガスを電解槽22内へ放出することにより、気泡50をパレル14の穴17からパレル内へ吹き上げる。これによりコンデンサー素体21はパレルの壁から引離されて流動化し、電極7同志の新たな接触を次々に作り出して行くから、電着効率が上がる。また電解液も流動化してさらに電着効率

が上がる。空気の吹込みとはちがつて電極7の表面は酸化されるおそれがなく、順々に異種電着層を形成して行く場合(各段の電着操作は同種の、しかし別の槽で実施される)に良好な電着が達成できる。

第3図の場合に、第2図と同様な導電性小球を使用するとさらに効率が上がる。

次に本発明に従つて下地金属の上に順次銅、ニッケル及び銅または銅合金を形成して成る電極の例を挙げ、その耐熱強度及び引張り強度を示す。

表

	下地金属	ガラス (フリット) %	電解メッキ	耐熱強度	引張り強度 kgf/mm <sup>2</sup>
1	Pd 100%	5	Cu+Ni+Sn	550℃ 10sec	1.2~2.6
2	"	5	Cu+Ni+Sn	"	2.5~4.0
3	"	7	Cu+Ni+Sn	"	2.5~4.0
4	"	7	Ni+Sn	"	0.5~2.4
5	"	7	Cu+Ni+SnZn	"	2.0~4.0
6	"	10	Cu+Ni+Sn	"	3.4~5.1
7	Ag 100%	7	Cu+Ni+Sn	"	2.6~3.9
8	Ag:Pd (80:20)	7	Cu+Ni+Sn	"	2.4~4.2
9	Pd:Ag (60:40)	7	Cu+Ni+Sn	"	2.0~4.4
10	Ag:Pd:Pb (80:10:10)	7	Cu+Ni+Sn	"	2.1~4.0
11	Ag:Pd:Ag (80:10:10)	7	Cu+Ni+Sn	"	2.4~4.1

この場合に、下地金属とガラスフリットは従来の方法に従つてペースト状混合物とし、直径1.6mm、長さ3mm、下地金属の側部への回り込み長さ0.3~0.9mmとして積層チップコンデンサ用磁器素体へ印刷焼付けしたものを用いた。耐熱強度は仕上つた積層チップコンデンサにフラックス(ロジン JIS K 5902)を授し、次でH63A半田(JIS Z 3238)中に浸漬したとき、外部電極総面積の75%以下の電極が半田に喰われた点を耐熱温度の限界点とした。さらに、引張り強度は1mmφのリードを上記積層チップコンデンサの両端の電極に半田付けし、これをショッパ試験器で引張り試験する点を引張り強度とした。

表から分ることは、先ずフリットが5%のように少ないときは引張り強度が低いので成る量以上の割合を要することである。しかし、フリットが7%の場合でも下地金属にニッケルを直接電着すると引張強度が弱いことが分る。さらに最外表面に銅または銅合金が存在すると半田が付き易く、半田の強度に寄与することが分つた(表には現わ

れていないが)。さらに耐熱強度はいずれも550℃で10秒間以上であり満足なものであつた。

以上のように、本発明によると引張り強度及び耐熱強度のいずれもが充分に大きい積層チップコンデンサが得られることが分る。

また本発明の方法によると能率的な電極形成が達成されることが分る。

上記の電極及びその電着方法は磁器材料を基体とする抵抗器の製造においてそのまま適用できることは明らかである。第4図はその例を示す。第1図と共通な部分は同一の参照番号を用いた。2'は皮膜型抵抗体である。図から明らかなように、第1図に関する説明がそつくり成立つのでここでは説明を省略する。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明による積層チップコンデンサの図式的な断面図、第2図は本発明の方法の実施装置の一部破断断面図、第3図は他の実施装置の一部破断断面図、及び第4図は本発明の抵抗器の図式的な断面図である。

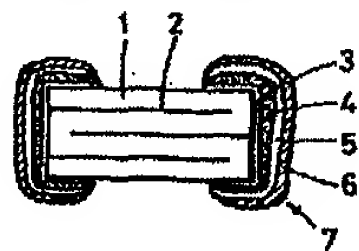
図中主要な部材は次の通りである。

1：誘電体または磁器、2：内部電極、3：下地金属層、4：銅層、5：ニッケル層、6：錫または銅合金層、8：電極、14：回転パレル、15、16：リング状電極、17：穴、18：ギヤー、19：シャフト、20：ブラシ、21：磁器コンデンサ素体、22：電解槽、23：電極、28：パイプ、29：穴、30：気泡。

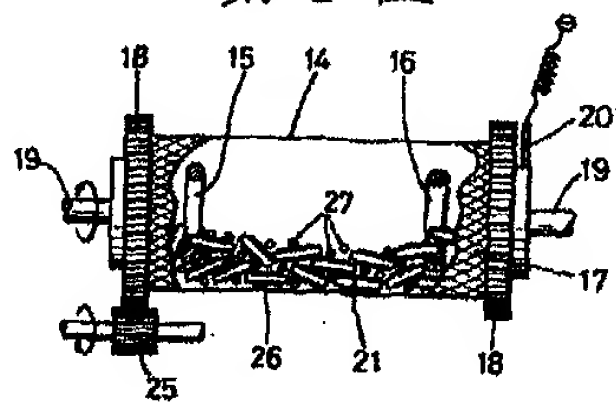
代理人の氏名 倉内基弘

同 倉 橋 暎

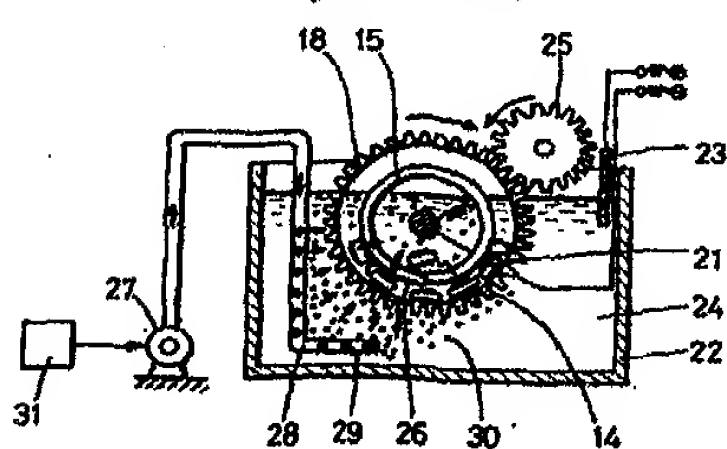
第1図



第2図



第3図



第4図

